



Substd. terbium-contg. alkaline earth oxide pigment

Patent number: FR2735461
Publication date: 1996-12-20
Inventor: SEGUELONG THIERRY; PETTINI FABIENNE
Applicant: RHONE POULENC CHIMIE (FR)
Classification:
- **International:** C01G19/00; C01G23/00; C09C1/00; C09C1/02;
C09C1/36; C09C3/06; C01G19/00; C01G23/00;
C09C1/00; C09C1/02; C09C1/36; C09C3/06; (IPC1-7):
C01F17/00; C01F11/02; C01G3/06; C01G23/047;
C08J3/20; C09C1/00; C09C3/06
- **European:** C01G19/00D; C01G23/00D; C09C1/00H; C09C1/00H2;
C09C1/02; C09C1/36; C09C3/06B
Application number: FR19950007277 19950619
Priority number(s): FR19950007277 19950619

Report a data error here

Abstract of FR2735461

Cpd. of formula $A(M,Tb)O_3$, in which A is one or more alkaline earth metals and M is Sn or Ti and in which M and Tb are present in solid soln., is new. Pref. the M divided by (M+Tb) atomic ratio is max. 60% and the cpd. has a particle size of max. 5 microns. Also claimed are coloured material compsns. (esp. plastics, paints, lacquers, rubbers, ceramics, glazes, paper, inks, cosmetic products, tints, mineral binders and layered coatings) contg. the above cpd.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 735 461

(21) N° d'enregistrement national : 95 07277

(51) Int Cl^o : C 01 F 17/00, 11/02, C 01 G 3/06, 23/047, C 09 C 3/06,
1/00, C 08 J 3/20

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 19.06.95.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 20.12.96 Bulletin 96/51.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

(72) Inventeur(s) : SEGUELONG THIERRY et PETTINI
FABIENNE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire :

(54) COMPOSE A BASE D'UN ALCALINO-TERREUX ET DE TERBIUM ET SON UTILISATION COMME PIGMENT
COLORANT.

(57) L'invention concerne un composé caractérisé en ce
qu'il répond à la formule globale $A(M, Tb)O_3$ dans laquelle
A désigne au moins un alcalino-terreux et M l'étain ou le ti-
tane, M et le terbium étant présents en solution solide.

L'invention concerne aussi l'utilisation de ce composé
comme pigment colorant notamment pour la coloration de
matériaux tels que plastiques, peintures, lasures, caout-
choucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits
cosmétiques, teintures, liants minéraux et revêtements
stratifiés.

FR 2 735 461 - A1



COMPOSE A BASE D'UN ALCALINO-TERREUX ET DE TERBIUM ET SON
UTILISATION COMME PIGMENT COLORANT

RHONE-POULENC CHIMIE

La présente invention concerne un composé à base d'un alcalino-terreux et de terbium et son utilisation comme pigment colorant.

Les pigments minéraux de coloration sont déjà largement utilisés dans de nombreuses industries notamment dans celles des peintures, des matières plastiques et des
5 céramiques. Dans de telles applications, les propriétés que sont, entre autres, la stabilité thermique et/ou chimique, la dispersabilité (aptitude du produit à se disperser correctement dans un milieu donné), la compatibilité avec le milieu à colorer, la couleur intrinsèque, le pouvoir de coloration et le pouvoir opacifiant, constituent autant de
10 critères particulièrement importants à prendre en considération dans le choix d'un pigment convenable.

Malheureusement, le problème est que la plupart des pigments minéraux qui conviennent pour des applications telles que ci-dessus et qui sont effectivement utilisés à ce jour à l'échelle industrielle, font généralement appel à des métaux (cadmium, plomb, chrome, cobalt notamment) dont l'emploi devient de plus en plus sévèrement
15 réglementé, voire interdit, par les législations de nombreux pays, compte tenu en effet de leur toxicité réputée très élevée. On peut ainsi plus particulièrement citer, à titre d'exemples non limitatifs, le cas des pigments jaunes du type chromates ou antimoniates de plomb.

On voit donc que la recherche, le développement et finalement la mise à disposition de
20 nouveaux pigments minéraux de substitution constituent à ce jour un enjeu économique et industriel des plus importants.

L'objet de la présente invention est donc de fournir un pigment de substitution dans une gamme de couleur allant du jaune au rouge.

Dans ce but, le composé de l'invention est caractérisé en ce qu'il répond à la formule
25 globale $A(M,Tb)O_3$ (1) dans laquelle A désigne au moins un alcalino-terreux et M l'étain ou le titane, M et le terbium étant présents en solution solide.

L'invention concerne aussi l'utilisation comme pigment coloré d'un composé tel que défini plus haut.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus
30 complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que d'un exemple concret mais non limitatif destiné à l'illustrer.

Les composés de l'invention répondent à la formule globale (1) qui a été donnée précédemment. A peut être plus particulièrement choisi parmi le baryum et le strontium.

Par ailleurs, le terbium est partiellement substituée par un élément M tel que défini plus haut. Selon l'invention, le terbium et l'élément M sont présent sous forme d'une solution solide.

5 Les proportions entre le terbium et l'autre élément M peuvent varier et elles sont fixées en fonction de la couleur recherchée. Toutefois, généralement et pour bien avoir une solution solide de l'élément M dans le terbium, cet élément est présent dans une quantité telle que le rapport en % atomique $M/M+Tb$ est d'au plus 60%, plus particulièrement d'au plus 50%, le composé de l'invention pouvant alors être représenté par la formule $AM_xTb_{1-x}O_3$, avec $0 < x \leq 0,6$.

10 Le composé de l'invention présente par ailleurs, de préférence, une granulométrie (taille moyenne de particules) d'au plus $5\mu m$ et encore plus particulièrement d'au plus $1\mu m$.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le composé de l'invention peut comporter une couche enrobante à base d'au moins un oxyde transparent. Le composé selon ce mode comprend donc un coeur constitué d'un produit
15 de formule (1) tel que décrit ci-dessus et une couche périphérique à base de l'oxyde.

Ce composé a l'avantage de présenter une stabilité thermique améliorée ainsi qu'une meilleure stabilité chimique dans des milieux comme l'eau (à pH neutre, basique ou faiblement acide) et les solvants organiques.

20 Par oxyde transparent, on entend ici un oxyde qui, une fois déposé sur le composé support sous la forme d'une pellicule plus ou moins fine, n'absorbe que peu ou pas du tout les rayons lumineux dans le domaine du visible, et ceci de manière à ne pas ou peu masquer la couleur intrinsèque d'origine dudit support. En outre, il convient de noter que le terme oxyde, qui est utilisé par commodité dans l'ensemble de la présente
25 description, doit être entendu comme couvrant également des oxydes de type hydratés.

Ces oxydes, ou oxydes hydratés, peuvent être amorphes et/ou cristallisés.

L'oxyde transparent peut être plus particulièrement choisi parmi la silice, l'alumine, la zircone, le zircon, l'oxyde de titane et les oxydes de terres rares.

Par terre rare on entend ici les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les
30 éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71. La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966).

On notera que la couche périphérique enrobant le composé support peut ne pas
35 être parfaitement continue ou homogène. Toutefois, de préférence, les composés selon ce mode de réalisation de l'invention sont constitués d'une couche de revêtement uniforme et d'épaisseur contrôlée d'oxyde transparent, et ceci de manière à ne pas altérer la couleur originelle du support avant enrobage.

Les composés à couche d'oxyde présentent, de préférence, la même granulométrie que celle donnée plus haut.

Les composés de l'invention sont préparés par chamottage à une température de l'ordre de 1400°C. Les produits de départ qui sont utilisés dans les proportions stoechiométriques nécessaires sont des oxydes comme par exemple SnO₂, TiO₂, Tb₄O₇. On peut utiliser aussi des carbonates ou des nitrates. Après la calcination, les produits obtenus peuvent être broyés. On peut remarquer à ce sujet que les composés de l'invention peuvent très facilement être désagglomérés si nécessaire pour obtenir la granulométrie mentionnée plus haut. Cette désagglomération peut se faire en utilisant des moyens de broyage doux tels que le broyage par jet d'air.

Un procédé de préparation des composés à couche enrobante peut consister à mettre en présence le composé formant support de formule ATbO₃ et un précurseur de l'oxyde formant couche, et à précipiter cet oxyde. Les procédés de précipitation des oxydes et les précurseurs à utiliser sont connus.

Dans le cas de la silice on peut mentionner la préparation de la silice par hydrolyse d'un alkyl-silicate, en formant un milieu réactionnel par mélange d'eau, d'alcool, du support qui est alors mis en suspension, et éventuellement d'une base, et en introduisant ensuite l'alkyl-silicate ou bien encore une préparation par réaction du support, d'un silicate, du type silicate alcalin, et d'un acide.

Dans le cas d'une couche à base d'alumine, on peut faire réagir le support, un aluminat et un acide, ce par quoi on précipite de l'alumine. Cette précipitation peut aussi être obtenue en mettant en présence et en faisant réagir le support, un sel d'aluminium et une base

Enfin, on peut former l'alumine par hydrolyse d'un alcoolate d'aluminium.

Pour ce qui est de l'oxyde de titane, on peut le précipiter en introduisant dans une suspension aqueuse du support un sel de titane d'une part tel que TiCl₄, TiOCl₂ ou TiOSO₄, et une base d'autre part. On peut aussi opérer par hydrolyse d'un titanate d'alkyle.

Enfin, dans le cas d'une couche à base d'oxyde de zirconium, il est possible de procéder par co-hydrolyse, dans une suspension aqueuse du support, d'un alcoolate de zirconium d'une part et d'un alcoolate de silicium d'autre part, et ceci en présence de fluorure de sodium NaF. On récupère le pigment ainsi formé puis on calcine ce pigment de manière à transformer la couche d'enrobage précipitée en une phase de zircon, NaF jouant alors un rôle de fondant aidant à réaliser ladite transformation à la température la plus basse possible.

Les composés décrits ci-dessus possèdent un très bon pouvoir de coloration et un très bon pouvoir opacifiant, et, de ce fait, conviennent à la coloration de nombreux matériaux, tels que plastiques et peintures.

Ainsi, et plus précisément encore, ils peuvent être utilisés dans la coloration de matières plastiques qui peuvent être du type thermoplastiques ou thermodurcissables.

Comme résines thermoplastiques susceptibles d'être colorées selon l'invention, on peut citer, à titre purement illustratif, le chlorure de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le polystyrène, les copolymères styrène-butadiène, styrène-acrylonitrile, acrylonitrile-butadiène-styrène (A.B.S.), les polymères acryliques notamment le polyméthacrylate de méthyle, les polyoléfinés telles que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène, le polyméthylpentène, les dérivés cellulosiques tels que par exemple l'acétate de cellulose, l'acéto-butyrate de cellulose, l'éthylcellulose, les polyamides. Les produits décrits conviennent tout particulièrement bien pour le chlorure de polyvinyle, le polypropylène et l'A.B.S.

Concernant les résines thermodurcissables pour lesquelles les composés décrits conviennent également, on peut citer, par exemple, les phénoplastes, les aminoplastes notamment les copolymères urée-formol, mélamine-formol, les résines époxy et les polyesters thermodurcissables.

On peut également mettre en oeuvre les composés décrits dans des polymères spéciaux tels que des polymères fluorés en particulier le polytétrafluoréthylène (P.T.F.E.), les polycarbonates, les élastomères silicones, les polyimides, les polyesters saturés tels que les P.E.T, P.B.T et les polyacétals tels que le P.O.M..

Dans cette application spécifique pour la coloration des plastiques, on peut mettre en oeuvre les composés décrits directement sous forme de poudres. On peut également, de préférence, les mettre en oeuvre sous une forme pré-dispersée, par exemple en prémélange avec une partie de la résine, sous forme d'un concentré pâte ou d'un liquide ce qui permet de les introduire à n'importe quel stade de la fabrication de la résine. Ce dernier point constitue un avantage particulièrement important des composés décrits.

Ainsi, les composés décrits peuvent être incorporés dans des matières plastiques telles que celles mentionnées ci-avant dans une proportion pondérale allant généralement soit de 0,01 à 5% (ramenée au produit final) soit de 40 à 70% dans le cas d'un concentré.

Les composés décrits peuvent être également utilisés dans le domaine des peintures et lasures et plus particulièrement dans les résines suivantes : résines alkydes dont la plus courante est dénommée glycérophthalique; les résines modifiées à l'huile longue ou courte; les résines acryliques dérivées des esters de l'acide acrylique (méthylique ou éthylique) et méthacrylique éventuellement copolymérisés avec l'acrylate d'éthyle, d'éthyl-2 hexyle ou de butyle; les résines vinyliques comme par exemple l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, le butyralpolyvinylique, le formaldéhydepolyvinylique, et les copolymères chlorure de vinyle et acétate de vinyle ou

chlorure de vinylidène; les résines aminoplastes ou phénoliques le plus souvent modifiées; les résines polyesters; les résines polyuréthanes; les résines époxy; les résines silicones.

5 Généralement, les composés décrits sont mis en oeuvre à raison de 5 à 30% en poids de la peinture, et de 0,1 à 5% en poids du lasure.

On peut utiliser plus particulièrement les composés enrobés d'une couche d'oxyde transparent pour la coloration des matières céramiques, comme par exemple les porcelaines, les faïences et les grès, et ceci soit par coloration à coeur de la céramique (mélange physique entre la poudre céramique et le pigment), soit par coloration
10 uniquement de la surface de cette dernière au moyen de glaçures (compositions verrières de revêtement) contenant le pigment.

Dans cette application, la quantité de composés de l'invention ou de compositions à base de ces composés mise en oeuvre est généralement comprise entre 1 et 30% en poids par rapport soit à l'ensemble de la céramique, soit par rapport à la glaçure seule.

15 Les composés décrits peuvent aussi être utilisés pour la coloration d'un liant minéral.

Ce liant minéral peut être choisi parmi les liants hydrauliques, les liants aériens, le plâtre et les liants du type sulfate de calcium anhydre ou partiellement hydraté.

Par liants hydrauliques, on entend les substances ayant la propriété de faire prise
20 et de durcir après addition d'eau en formant des hydrates insolubles dans l'eau.

L'invention s'applique tout particulièrement à la coloration des ciments et bien entendu des bétons fabriqués à partir de ces ciments par addition à ceux-ci d'eau, de sable et/ou de graviers.

Dans le cadre de la présente invention, le ciment peut, par exemple, être du type
25 alumineux. On entend par là tout ciment contenant une proportion élevée soit d'alumine en tant que telle soit d'aluminate soit des deux. On peut citer à titre d'exemple les ciments à base d'aluminate de calcium, notamment ceux du type SECAR.

Le ciment peut aussi être du type silicate et plus particulièrement à base de silicate de calcium. On peut donner à titre d'exemple les ciments PORTLAND et, dans
30 ce type de ciments, les Portland à prise rapide ou très rapide, les ciments blancs, ceux résistant aux sulfates ainsi que ceux comprenant des laitiers de hauts-fourneaux et/ou des cendres volantes et/ou du méta-kaolin.

On peut aussi mentionner les ciments à base d'hémihydrate, de sulfate de calcium ainsi que les ciments magnésiens dits ciments de Sorel.

35 L'invention s'applique aussi à la coloration des liants aériens, c'est à dire des liants durcissant à l'air libre par l'action du CO₂, du type oxyde ou hydroxyde de calcium ou de magnésium.

L'invention s'applique enfin à la coloration du plâtre et des liants du type sulfate de calcium anhydre ou partiellement hydraté (CaSO_4 et $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$).

Enfin, les composés décrits sont également susceptibles de convenir pour des applications dans l'industrie du caoutchouc, notamment dans les revêtements pour sols, dans l'industrie du papier et des encres d'imprimerie, dans le domaine de la cosmétique, ainsi que nombreuses autres utilisations comme par exemple, et non limitativement, la teinture, le finissage des cuirs et les revêtements stratifiés pour cuisines et autres plans de travail.

La présente invention couvre enfin les compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures, liants minéraux et revêtements stratifiés, qui comprennent des composés selon l'invention ou des compositions à base de ces composés.

Un exemple va maintenant être donné.

Dans cet exemple, les coordonnées chromatiques L^* , a^* et b^* sont données ici et pour le reste de la description dans le système CIE 1976 (L^* , a^* et b^*) tel que défini par la Commission Internationale d'Eclairage et répertorié dans le Recueil des Normes Françaises (AFNOR), couleur colorimétrique n° X08-12 (1983). Elles sont déterminées au moyen d'un colorimètre commercialisé par la Société Pacific Scientific. La nature de l'illuminant est D65. La surface d'observation est une pastille circulaire de $12,5 \text{ cm}^2$ de surface. Les conditions d'observations correspondent à une vision sous un angle d'ouverture de 10° . Dans les mesures données, la composante spéculaire est exclue.

L^* donne une mesure de la réflectance (nuance clair/sombre) et varie ainsi de 100 (blanc) à 0 (noir).

a^* et b^* sont les valeurs des tendances colorées :

a^* positif = rouge

a^* négatif = vert

b^* positif = jaune

b^* négatif = bleu

L^* représente donc la variation du noir au blanc, a^* la variation du vert au rouge et b^* la variation du jaune au bleu.

Exemple

On prépare les produits par réaction en phase solide, par mélange dans un creuset d'agate, d'oxydes TiO_2 , Tb_4O_7 et SnO_2 (Rhône-Poulenc) et du carbonate BaCO_3 (Prolabo Rectapur) ou SrCO_3 dans les proportions stoechiométriques désirées. On pastille à $0,5 \text{ tonne/cm}^2$. On calcine sous oxygène suivant un cycle thermique en deux paliers l'un de 10h. à 1400°C puis l'autre de 5h. à 1000°C . Les pastilles obtenues

sont broyées en poudre et caractérisées par diffraction des rayons X et colorimétrie (Réflexion diffuse).

On donne dans le tableau ci-dessous les caractérisations colorimétriques des phases obtenues

5

Phase	L*	a*	b*
$\text{BaTb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$	63,56	35,63	68,41
$\text{BaTb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_3$	80,51	6,23	85,38
$\text{SrTb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$	67,67	11,33	67,56
$\text{SrTb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_3$	71,67	-5,03	63,28

Utilisation en plastique

Les produits sont incorporés dans une proportion de 1% en poids de poudre dans du polypropylène. On forme des éprouvettes par injection à 240°C. La mesure des coordonnées chromatiques est effectuée sur fond blanc. Les valeurs obtenues sont données ci-dessous.

10

Phase	L*	a*	b*
$\text{BaTb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$	50,55	16,19	42,55
$\text{BaTb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_3$	62,47	-2,63	53,30

15

REVENDICATIONS

- 1 - Composé caractérisé en ce qu'il répond à la formule globale $A(M,Tb)O_3$ dans laquelle A désigne au moins un alcalino-terreux et M l'étain ou le titane, M et le terbium étant présents en solution solide.
- 2 - Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que M est présent dans une quantité telle que le rapport en % atomique $M/M+Tb$ est d'au plus 60%.
- 3 - Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il présente une granulométrie d'au plus 5 μ m.
- 4 - Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une couche enrobante à base d'au moins un oxyde transparent qui peut être plus particulièrement choisi parmi la silice, l'alumine, la zircone, le zircon, l'oxyde de titane et les oxydes de terres rares.
- 5 - Utilisation comme pigment coloré d'un composé selon l'une des revendications précédentes.
- 6 - Utilisation selon la revendication 5 du composé précité dans des matières plastiques, des peintures, des lasures, des caoutchoucs, des papiers, des encres, des produits cosmétiques, des teintures, des liants minéraux et des revêtements stratifiés.
- 7 - Utilisation comme pigment coloré dans des céramiques ou des glaçures d'un composé selon la revendication 4.
- 8 - Compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures, liants minéraux et revêtements stratifiés, caractérisées en ce qu'elles comprennent un composé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 654 507 (RHONE-POULENC CHIMIE) * revendication 3 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
		C01F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
26 Février 1996		Clement, J-P
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div><div>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</div><div>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant</div></div>		

1
EPO FORM 1503 (12.12) (POC13)

BEST AVAILABLE COPY